



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09241334 A**(43) Date of publication of application: **16 . 09 . 97**(51) Int. Cl. **C08F287/00****C08F 2/00****C08F 4/642****C08L 23/10****C08L 23/10****/(C08L 23/10 , C08L 53:00 , C08L 23:16)**(21) Application number: **08050475**(22) Date of filing: **07 . 03 . 96**(71) Applicant: **CHISSO CORP CHISSO SEKIYU
KAGAKU KK TERANO MINORU**(72) Inventor: **TERANO MINORU
OKA TAKAHIRO
KOMORI NOBUTOSHI
MATSUKAWA TETSUYA****(54) PROPYLENE/ETHYLENE BLOCK COPOLYMER
COMPOSITION AND ITS PRODUCTION**

copolymer comprising propylene and ethylene.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a block copolymer composition which can give moldings improved in transparency, whitening resistance, etc., and having high impact resistance by performing the usual polymerization of propylene and the subsequent copolymerization of an ethylene/propylene monomer mixture in the presence of a specified A-B block

SOLUTION: This composition comprises 0.01-10wt.% A-B block copolymer (C) comprising polypropylene segments (A) and ethylene/propylene random copolymer segments (B) and 99.99-90wt.% propylene (co)polymer (D). Component C contains 5-80wt.% segments (B) having an ethylene content of 10-90wt.%. Component D comprises 60-95wt.% propylene (co)polymer and 40-5wt.% ethylene/ propylene random copolymer.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241334

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 287/00	MQX		C 0 8 F 287/00	MQX
2/00	MAD		2/00	MAD
4/642	MFG		4/642	MFG
C 0 8 L 23/10	LCE		C 0 8 L 23/10	LCE
	LCN			LCN

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

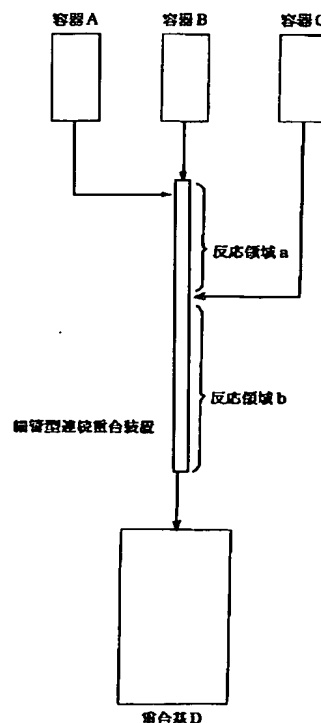
(21) 出願番号	特願平8-50475	(71) 出願人	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番 32 号
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 3 月 7 日	(71) 出願人	596032100 チッソ石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号
		(71) 出願人	595079342 寺野 稔 石川県能美郡辰口町旭台 1-50 大学宿舍 A-35
		(72) 発明者	寺野 稔 石川県能美郡辰口町旭台15
		(74) 代理人	弁理士 高木 千嘉 (外 2 名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン・エチレンブロック共重合体組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 透明性、難白化性、光沢、引張り伸びに優れ、かつ高耐衝撃性を有するプロピレン・エチレンブロック共重合体組成物およびその製造法を提供する。

【解決手段】 ポリプロピレンセグメント(A)とエチレン・プロピレン共重合体セグメント(B)とが化学的に結合したA-B型ブロック共重合体(C)の存在下に、通常のプロピレンの重合およびプロピレン・エチレンの共重合を実施することにより得られるプロピレン・エチレンブロック共重合体組成物。A-B型ブロック共重合体(C)は、細管型重合装置を用いオレフィン重合触媒の存在下にプロピレンモノマーを 1×10^{-2} ~ 1×10^1 秒の間に重合させてポリプロピレンセグメント(A)を合成し、引き続きエチレン・プロピレン混合モノマーを共重合させてエチレン・プロピレン共重合体セグメント(B)を生成させることにより製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレンセグメント(A)およびエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメント(B)からなるA-B型プロピレン・エチレンブロック共重合体(C) 0.01~10重量%、およびプロピレン(共)重合体(D) 99.99~90重量%、からなり、A-B型プロピレン・エチレンブロック共重合体(C)は、エチレン含有量が10~90重量%のエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメント(B)を5~80重量%含有し、プロピレン(共)重合体(D)は、プロピレンと共重合可能なモノマーを含有してもよいプロピレンの(共)重合体(D1) 60~95重量%およびエチレン・プロピレンランダム共重合体(D2) 40~5重量%からなるプロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)。

【請求項2】 A-B型プロピレン・エチレンブロック共重合体(C)が、極限粘度 $[\eta] \geq 0.2 \text{ dl/g}$ を有する請求項1記載の組成物(E)。

【請求項3】 エチレン・プロピレン共重合体(D2)中のエチレン含有率が10~90重量%である請求項1記載の組成物(E)。

【請求項4】 細管型連続重合装置を用い、オレフィン重合触媒およびプロピレンモノマー、引き続いてエチレン・プロピレン混合モノマーを連続供給し、プロピレンモノマーの重合開始からエチレン・プロピレン混合モノマーの重合開始までの時間を $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^1$ 秒間に制御してポリプロピレンセグメント(A)の末端に共有結合によりエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメント(B)が化学的に結合したA-B型ブロック共重合体(C)を生成させて攪拌羽付き重合器に転送し、攪拌羽付き重合器内においてオレフィン重合触媒およびA-B型ブロック共重合体(C)の存在下に、さらにプロピレンと共重合可能なモノマーを含んでもよいプロピレンモノマーを供給して(共)重合させてプロピレンの(共)重合体(D1)を、さらにエチレン・プロピレン混合モノマーを供給して共重合させてエチレン・プロピレン共重合体(D2)を生成させプロピレン(共)重合体(D)を合成することを特徴とするプロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)の製造方法。

【請求項5】 A-B型ブロック共重合体(C)の生成反応時間の合計が、 $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^1$ 秒間に制御される請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 オレフィン重合触媒がチグラ型触媒である請求項4記載の製造方法。

【請求項7】 オレフィン重合触媒が、メタロセン触媒である請求項4記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なプロピレン・エチレンブロック共重合体組成物に関し、さらに詳しくは、耐衝撃性に優れる外、透明性、難白化性、光沢およ

び引張り伸びに優れるプロピレン・エチレン共重合体組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術と問題点】 立体規則性オレフィン重合触媒を用いて製造される結晶性ポリプロピレンは、剛性、耐熱性などに優れている反面、衝撃強度、特に低温における衝撃強度が低いために、実用上その利用範囲が制約されている。この低温における耐衝撃性を向上させる方法として、プロピレンを他の α -オレフィン例えばエチレンとブロック共重合させる方法が実施されているが、得られるブロック共重合体は結晶性ポリプロピレンと比較して低温衝撃性は向上する反面、剛性、硬度、耐熱性、透明性、難白化性、光沢、引張り伸び等は低下し、それらの利用範囲は制約を受けている。

【0003】 前記したブロック共重合体の課題を改善する方法として数多くの提案があり、立体規則性触媒の存在下に第1段階においてプロピレンを単独重合し、第2段階においてエチレン・プロピレン混合モノマーを共重合し、さらに段階的にプロピレンの重合およびエチレン・プロピレン混合モノマーの共重合を繰り返す方法が、特開昭50-115296号公報、特開昭52-4588号公報等に、これらの多段重合法において三塩化チタン固体触媒を使用する方法が特開昭54-152095号公報、特開昭53-29390号公報等に、有機アルミニウム化合物および電子供与性化合物と四塩化チタン固体触媒とを組み合わせ使用する方法が特開昭56-2307号公報、特開昭58-201816号公報等に開示されている。

【0004】 また、結晶性ポリプロピレンブロックとエチレン・プロピレンランダム共重合ブロックとからなり、結晶性ポリプロピレンブロックの含有率を55~95重量%とし、さらに両ブロックの極限粘度比およびエチレン・プロピレンランダム共重合ブロックのガラス転移温度を限定したプロピレンブロック共重合体(特公平7-30145号公報)、プロピレンを主体とする重合体ブロックとエチレン・プロピレンランダム共重合ブロックとからなり、さらに両ブロックの極限粘度比およびエチレン・プロピレンランダム共重合ブロックの極限粘度を限定したブロック共重合体をさらに熔融混練したポリプロピレンブロック共重合体(特開平6-93061号公報)なども提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、さらに透明性、難白化性、光沢、引張り伸びの改善された、かつ高耐衝撃性を有するプロピレン・エチレンブロック共重合体組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】 本発明者らは、プロピレン・エチレンブロック共重合体の耐衝撃性の改善効果や、透明性、難白化性、光沢、引張り伸びに及ぼす要因について鋭意研究し

た結果、従来技術でブロックコポリマーと称しているものはポリプロピレンとエチレン・プロピレン共重合体とが化学的に結合していないマイクロブレンドの状態で存在していること、さらにポリプロピレンセグメントとエチレン・プロピレン共重合体セグメントとが化学的に結合した高分子化学で定義されているような真のブロックコポリマーを含有する共重合体組成物とすることにより、透明性、難白化性、光沢、引張り伸びが改善されると共に、さらに高耐衝撃性も改善されることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリプロピレンセグメント(A)およびエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメント(B)からなるA-B型プロピレン・エチレンブロック共重合体(C)0.01~10重量%、およびプロピレン(共)重合体(D)99.99~90重量%からなり、A-B型プロピレン・エチレンブロック共重合体(C)は、エチレン含有量が10~90重量%のエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメント(B)を5~80重量%含有し、そしてプロピレン(共)重合体(D)は、プロピレンと共重合可能なモノマーを含有してもよいプロピレンの(共)重合体(D1)60~95重量%およびエチレン・プロピレンランダム共重合体(D2)40~5重量%からなるプロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)である。

【0008】また、上記プロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)を、細管型連続重合装置を用い、オレフィン重合触媒およびプロピレンモノマー、引き続いてエチレン・プロピレン混合モノマーを連続供給し、プロピレンモノマーの重合開始からエチレン・プロピレン混合モノマーの重合開始時間までを $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^1$ 秒間に制御してポリプロピレンセグメント(A)の末端に共有結合によりエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメント(B)が化学的に結合したA-B型ブロック共重合体(C)を生成させて攪拌羽付き重合器に転送し、攪拌羽付き重合器内においてオレフィン重合触媒およびA-B型ブロック共重合体(C)の存在下にさらにプロピレンと共重合可能なモノマーを含んでいてもよいプロピレンモノマーを供給して(共)重合させてプロピレンの(共)重合体(D1)を、次いでエチレン・プロピレン混合モノマーを供給して共重合させエチレン・プロピレンランダム共重合体(D2)を生成させプロピレン(共)重合体(D)を合成することを特徴とする製造方法である。

【0009】

【発明を実施するための形態】本発明のプロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)は、ポリプロピレンセグメント(A)とプロピレン・エチレンランダム共重合体セグメント(B)とが共有結合により化学的に結合したA-B型ブロック共重合体(C)を含有する。

【0010】A-B型ブロック共重合体(C)において

は、n-ヘプタンによる抽出による重量減が極めて小さいことからポリプロピレンセグメント(A)とプロピレン・エチレンランダム共重合体セグメント(B)とが共有結合により化学的に結合していることが証明される。一方、ポリプロピレンとプロピレン・エチレンランダム共重合体とのマイクロブレンドにおいてはプロピレン・エチレンランダム共重合体がn-ヘプタンに抽出されるため、n-ヘプタンによる抽出による重量減は極めて大きい値となる。

10 【0011】また、A-B型ブロック共重合体(C)の分子重量分布曲線は、1の頂点を有するのに対して、マイクロブレンドでは、ポリプロピレン成分とプロピレン・エチレンランダム共重合体成分の少なくとも2の頂点を有する。

【0012】前記A-B型ブロック共重合体(C)の極限粘度は、最終的なプロピレン・エチレン共重合体組成物(E)の耐衝撃性に作用し、過小な場合には耐衝撃性の改善効果が得られなくなる。A-B型ブロック共重合体(C)の極限粘度は $[\eta] \geq 0.2 \text{ dl/g}$ であることが好ましく、更に好ましくは $[\eta] \geq 0.5 \text{ dl/g}$ である。

20 【0013】また、A-B型ブロック共重合体(C)中のエチレン・プロピレン共重合体セグメント(B)の含有量は、最終的なプロピレン・エチレン共重合体組成物(E)の成形品の諸物性に影響を与え、特に過小な場合には、耐衝撃性が低下し、一方過大な場合には剛性が低下する。エチレン・プロピレン共重合体セグメント(B)の含有量は、A-B型ブロック共重合体(C)基準で5~80重量%、好ましくは10~70重量%である。

30 【0014】さらに、エチレン・プロピレン共重合体セグメント(B)のエチレン含有量も、最終的なプロピレン・エチレン共重合体組成物(E)の諸物性に影響を与え、特に過小な場合には、耐衝撃性が低下し、一方過大な場合には透明性が低下する。エチレン・プロピレン共重合体セグメント(B)のエチレン含有量は10~90重量%が好ましく、更に好ましくは20~80重量%である。

40 【0015】プロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)中の前記A-B型ブロック共重合体(C)の含有量は、小さすぎると最終的な成形品の諸物性、特に難白化性が低下し、また大きすぎるとその存在下に得られる全重合体の単位触媒当たりの収量が低下するので好ましくない。A-B型ブロック共重合体(C)の含有量は、プロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)を基準にして0.01~10重量%、さらに好ましくは0.05~5重量%である。

50 【0016】プロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)において、プロピレン(共)重合体(D)は、通常、プロピレンと共重合可能なモノマーを含んでいてもよいプロピレンの(共)重合体(D1)60~95重量%とエチレン・プロピレンランダム共重合体(D2)5~40重量%とからなる。エチレン・プロピレンランダム共重合体

(D2)の含有量が過小な場合、最終的な成形品の耐衝撃性が不十分となり、一方過大な場合には、最終的な成形品の剛性が低下する。

【0017】プロピレンと共重合可能なモノマーとして、エチレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、スチレン、非共役ジエン類などが挙げられ、プロピレンの(共)重合体(D1)は、これらをプロピレンに対し0~10重量%含有していてもよい。

【0018】エチレン・プロピレンランダム共重合体(D2)中のエチレン含有量は、過小でも過大でも最終的な成形品の耐衝撃性が低下する。エチレン・プロピレンランダム共重合体(D2)中のエチレン含有量は、10~90重量%であることが好ましく、更に好ましくは20~80%である。

【0019】前記本発明のプロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)は、添付図1に示すように細管型連続重合装置を用い、第1段階で先ずオレフィン重合触媒およびプロピレンモノマーを次いでプロピレン・エチレン混合モノマーを連続供給してプロピレンセグメント(A)およびそれに化学的に結合したプロピレン・エチレンランダム共重合体セグメント(B)からなるA-B型ブロック共重合体(C)を製造し、第2段階においてオレフィン重合触媒およびA-B型ブロック共重合体(C)の存在下に通常のプロピレンモノマーの重合およびエチレン・プロピレン混合モノマーの共重合を行うことにより製造することができる。

【0020】本発明において、オレフィン重合触媒として、公知のオレフィン重合触媒のいずれをも使用することができ、好ましくは立体規則性オレフィン重合触媒を使用する。たとえば三塩化チタン触媒や塩化マグネシウムに四塩化チタンを担持した担持型触媒などのいわゆるチグラ-触媒、およびTi、Zr、Hfなどを活性点とするメタロセン触媒のいずれをも使用することができる。

【0021】三塩化チタン触媒として、特開昭56-2307号公報、同56-104909号公報、同57-55906号公報、同56-100806号公報、同56-155208号公報、同57-100505号公報、同58-104907号公報、同50-108385号公報などに開示されている触媒を特に制限なく使用することができる。

【0022】四塩化チタン担持型触媒として、特開昭50-126590号公報、同51-20297号公報、同51-28189号公報、同51-64586号公報、同51-92885号公報、同51-136625号公報、同52-87489号公報、同52-100596号公報、同52-147688号公報、同52-104593号公報、同53-2580号公報、同53-40093号公報、同53-40094号公報、同55-135102号公報、同55-135103号公報、同55-152710号公報、同56-811号公

報、同56-11908号公報、同56-18606号公報、同58-83006号、同58-138705号公報、同58-138706号公報、同58-138707号公報、同58-138708号公報、同58-138709号公報、同58-138710号公報、同58-138715号公報、同60-23404号公報、同61-21109号、同61-37802号公報、同61-37803号公報、同62-104810号公報、同62-104811号公報、同62-104812号公報、同62-104813号公報、同63-54405号公報などに開示されている触媒を特に制限なく使用することができる。

【0023】さらにメタロセン触媒としては、特開平4-353502号公報、同5-43618号公報、同6-80720号公報、同6-157665号公報、同2-189305号公報、同2-206604号公報、同2-206606号公報、同2-242804号公報、同5-148284号公報、同5-209013号公報、同5-208987号公報、同3-12406号公報、同3-12407号公報、同4-359004号公報、同5-178923号公報、同5-310829号公報、同6-122718号公報、同4-211694号公報、同6-157660号公報、同6-157661号公報、同6-184179号公報、同1-217012号公報、同2-255812号公報、同1-51408号公報、同1-275608号公報、同1-275609号公報、同4-268308号公報、同4-275294号公報、同6-100579号公報、同6-100579号公報、同5-43616号公報、同6-145240号公報、同6-172433号公報、特開昭63-66206号公報、同63-46204号公報、同63-289003号公報、WO92/05208、EP0537130、同545303、同545304、同537686、DE4121368等々に開示されている触媒を特に制限なく使用できる。

【0024】これらの触媒は、あらかじめ助触媒や活性化剤、カチオン化剤などで処理されていてもよく、また芳香族エステルやケイ素化合物などのいわゆる電子供与化合物などと併用することも可能である。

【0025】助触媒として、各種アルキルアルミニウム、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムハライド、ジイソブチルアルミニウムハライドなどを好適に使用することができる。

【0026】本発明において、A-B型ブロック共重合体(C)を、細管型連続重合装置に、例えば塩化マグネシウムに四塩化チタンを担持した所期活性の高い触媒とトリエチルアルミニウムのような助触媒およびプロピレンモノマーを引き続いてエチレン・プロピレン混合モノマ

一を連続供給して重合させるが、プロピレンモノマーの重合開始から、エチレン・プロピレン混合モノマーの重合開始までのプロピレンモノマーの重合時間が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 秒に制御される。さらにそれぞれの重合時間の合計を $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$ 秒に制御して、先ずポリプロピレンセグメント(A)および連続的にエチレン・プロピレン共重合体セグメント(B)を合成することにより製造する。この際、それぞれの時間を変化させることによってA、B両セグメントのブロック鎖長を変化させることができる。

【0027】上記においてプロピレンモノマーの重合時間が短すぎると、ポリプロピレンセグメント(A)の鎖長が不十分となり、一方長すぎるとポリプロピレンセグメント(A)とエチレン・プロピレン共重合体セグメント(B)との化学的な結合が得られずマイクロブレンドを生成する傾向になるので好ましくない。

【0028】さらに、この工程は基本的に連続工程であり、1分～2時間程度継続して所定量のA-B型ブロック共重合体(C)を製造することができる。

【0029】重合反応としては、通常、液相重合を採用するが、液化プロピレンまたは気相中で不活性ガスとプロピレンを含むガス中でも行うことができる。液相重合の場合には反応溶媒としてトルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン等、通常のオレフィン重合反応で使用する溶媒を特に制限なく使用することができる。重合温度は特に制限するものではないが、通常 0°C ないし 200°C の温度範囲で行われる。

【0030】本発明においては、前記の方法で製造したA-B型ブロック共重合体(C)を、それに続く通常のプロピレン(共)重合体(D)の重合に使用する。プロピレン(共)重合体(D)は公知のプロピレン共重合体の重合方法で重合され、バッチ式又は連続式で製造可能である。

【0031】プロピレンと共重合可能なモノマーを含んでもよいプロピレンの(共)重合体(D1)は、前記方法で得られたA-B型ブロック共重合体(C)と触媒との混合物の存在下に、プロピレンモノマーまたは所望される場合にはプロピレンと共重合可能なモノマーを含むプロピレンモノマーを、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素溶媒中で行うスラリー重合、液化プロピレン中で行うバルク重合および気相重合のいずれかを採用して重合させて合成する。

【0032】スラリー重合またはバルク重合の場合、通常重合温度は $20 \sim 90^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 80^\circ\text{C}$ であり、重合圧力は $0.1 \sim 5\text{MPa}$ で実施する。また気相重合の場合、通常重合温度は $20 \sim 150^\circ\text{C}$ であり、重合圧力は $0.2 \sim 5\text{MPa}$ で実施される。分子量コントロールのために通常水素が使用され、得られる重合体のMFRが $0.1 \sim 1000$ の範囲となるよう制御される。

【0033】さらに引き続きエチレン・プロピレン混合モノマーの共重合を行いエチレン・プロピレンランダム

共重合体(D2)を合成することにより、本発明のプロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)が得られる。エチレン・プロピレン混合モノマーの共重合は、通常重合温度が $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.1 \sim 5\text{MPa}$ で実施する。通常分子量コントロールのため、気相中の水素濃度を $0.1 \sim 10\text{モル}\%$ に維持して重合させる方法が採用される。またエチレン、プロピレンにさらに他の α -オレフィン、非共役ジエンなどを共重合させてもよい。

10 【0034】本発明において、前記プロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)を用いる成形品の製造に際し、必要に応じて熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤などの各種添加剤、さらには種々の合成樹脂を配合することができる。通常プロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)のペレットにこれらの添加剤などを配合して加熱熔融して混練して再び粒状化したペレットを用いて成形品を製造する。

20 【0035】

【実施例】

1) 諸物性の測定法

実施例における、各物性の測定方法および評価基準を下記に示す。

a) A-B型ブロック共重合体(C)のn-ヘプタン抽出; 200mlフラスコに試料0.5gとn-ヘプタン50mlを入れ、窒素雰囲気下で室温(約 25°C)で24時間攪拌した後、遠心分離(3000回転/分、8分)を行い、上澄みを除去した。これらの一連の操作を3回行った後、抽出残渣を 60°C で2時間減圧乾燥し、得られたポリマーの収量を測定し、試料のn-ヘプタンによる抽出前後の重量を比較する。n-ヘプタンによりマイクロブレンドされたエチレン・プロピレンランダム共重合体が抽出されるので、大幅の重量減が認めれるが、エチレン・プロピレンランダム共重合体セグメントがポリプロピレンセグメントと化学的に結合している場合には重量減はほとんどない。

30 【0036】b) 極限粘度 $[\eta]$; 温度 135°C のテトラリンを溶媒として、オストワルド粘度計(AVS型自動粘度計、三井東圧化学(株)製)を用いて測定。(単位; dl/g)

c) エチレン含有量; 赤外線吸収スペクトル法による。(単位; 重量%)

d) MFR; ASTM D-1238に準拠し、 230°C 、 2.16kg 荷重で測定。(単位; g/10min)

【0037】e) 曲げ弾性率; JIS K6758に準拠。(単位; MPa)

f) 引張強度; JIS K6758に準拠。(単位; MPa)

50 g) 引張伸度; JIS K6758に準拠。(単位; %)

- h) HDT; JIS K 7207に準拠。(単位;℃)
 i) アイゾット衝撃強度(II); JIS K 6758 (単位; J/m)に準拠。(単位; J/m)
 j) 光沢; ASTM D 523に準拠。(単位; %)
 k) 衝撃白化; 上記光沢測定用試験片を使用し、撃芯の半径を3.2mmとして200gの重りを50cmの高さから落下し、白化部の半径を測定した。(単位; mm)
 l) ヘイズ; ASTM D 1003に準拠。(単位; %)
 【0038】実施例1

a) 触媒の調製

150gのマグネシウムエトキサイド、275mlの2-エチルヘキシルアルコールおよび300mlのトルエン混合物を0.3MPaの二酸化炭素雰囲気のもとで93℃で3時間攪拌した後、さらに400mlのトルエンと400mlのn-デカンを加えた。以下この溶液を炭酸マグネシウム溶液と称する。100mlのトルエン、30mlのクロロベンゼン、9mlのテトラエトキシシラン、8.5mlの四塩化チタンおよび100mlのイソパールG (平均炭素数10のイソパラフィン系炭化水素、沸点156~176℃)を30℃で5分間攪拌した後、前記炭酸マグネシウム溶液を50mlを添加した。これをさらに5分間攪拌した後、22mlのテトラヒドロフランを添加し、60℃で1時間攪拌した。攪拌を停止して上澄み液を除去した後、生成した固体を50mlのトルエンで洗浄した。得られた固体に100mlのクロロベンゼンと100mlの四塩化チタンを添加し135℃で1時間攪拌した。攪拌を停止して上澄み液を除去後、250mlのクロロベンゼン、100mlの四塩化チタンおよび2.1mlのフタル酸ジ-n-ブチルを添加し135℃で1.5時間攪拌した。上澄み液を除去後、600mlのトルエン、800mlのイソパールG、400mlのヘキサンで順次固体を洗浄して固体触媒成分を採取した。

A-B型ブロック共重合体(C)
比較用混合物

【0042】d) プロピレン(共)重合体(D)の重合工程
 ついで重合器Dの器内温度を70℃に昇温後、全圧0.8MPa、気相部の水素/プロピレン濃度比を0.24に維持しながら、プロピレンと水素を2時間連続的に供給してプロピレンの(共)重合体(D1)を合成した後、プロピレンの供給を停止し器内温度を30℃まで冷却し水素と未反応のプロピレンを放出した。

【0043】引き続き、重合器Dの器内温度を60℃に昇温後、エチレンの供給比率が35重量%となるようにエチレンとプロピレンを2時間連続的に供給してエチレン・プロピレンランダム共重合体(D2)の重合を行った。重合中は気相水素濃度が1モル%となるように水素を供給した。2時間重合を継続した後エチレンおよびプロピレンの供給を停止し、器内温度を30℃まで冷却して未反応のエチレンおよびプロピレンを放出した。次いで、

(6)

特開平9-241334

10

*【0039】b) A-B型ブロック共重合体(C)の重合工程

添付図1に示す細管型連続重合装置と同様の装置を用いて製造した。容器A中に前記調製した触媒130gを含むヘキサンスラリー10Lを収容し、これにプロピレンが0.68mol/lとなるように添加した。容器Bに、0.7mol/lのトリエチルアルミニウム、外部ドナーとしてジ-*i*-プロピルジメトキシシラン70mmol、プロピレン含量0.68mol/lのヘキサン溶液10Lを収容した。容器Cにはエチレン含量0.21mol/lのヘキサン溶液10Lを収容した。

【0040】まず第一段階として、図1の細管型連続重合装置の最上流に、容器Aから触媒を分散したプロピレン溶液および容器Bからトリエチルアルミニウムなどを含むプロピレン溶液を、また細管型連続重合装置の中間部に容器Cからエチレン含有溶液を導入し、重合領域aにおいて30℃の温度で0.1秒間反応させてポリプロピレンセグメント(A)を合成し、引き続き重合領域bにおいてさらにプロピレンおよびエチレンを0.1秒間反応させてエチレン・プロピレン共重合体セグメント(B)を合成し、窒素置換をした内容積50Lのタービン型攪拌羽根付ステンレス製重合器Dに流出した。この工程を1時間継続した後、重合スラリーの一部を抜き出し、A-B型ブロック共重合体(C)の極限粘度 $[\eta]$ 、エチレン含有量および収量を求めるのに供した。

【0041】c) A-B型ブロック共重合体(C)のn-ヘプタン抽出

上記で得られたA-B型ブロック共重合体(C)および比較として別途調製したポリプロピレン0.38gとエチレン・プロピレン共重合体0.20gとの混合物について、前記した方法でn-ヘプタン抽出を行った。結果を下記に示す。

* 抽出前重量(g) 抽出後重量(g)

0.58	0.55
0.58	0.38

ヘキサンスラリーを抜き出し、濾過、乾燥した。得られたプロピレン・エチレンブロック共重合体組成物(E)を分析し、それらの値を表1に示した。

【0044】e) 成形品

上記で得られた製品パウダー3.0kgにフェノール系熱安定剤0.003kg、ステアリン酸カルシウム0.003kgを加え高速攪拌式混合機(商品名:ヘンシェルミキサー)を用いてで室温下に10分間混合し、混合物をスクリー径40mmの押出造粒機を用いて造粒した。ついで造粒物を射出成形機を用いて溶融樹脂温度230℃、金型温度50℃でJIS形のテストピースを射出成形した。得られたテストピースを湿度50%、室温23℃の室内で72時間保持して状態調整した後、表1に示す物性値を測定した。

【0045】比較例1

実施例1におけるa)のA-B型ブロック共重合体(C)の重合工程を省略し、b)のプロピレン(共)重合体(D)の重合工程で重合器Dにn-ヘキサン25lについてトリエチルアルミニウム8.9g、有機ケイ素化合物としてジ-イ-プロピルジメトキシシラン6.9gを仕込み、実施例1と同じ固体触媒1.5gを使用した以外は実施例1と同一の条件でプロピレンの重合およびエチレン・プロピレンの共重合を実施し、プロピレン・エチレン共重合体組成物を合成した。また、この組成物を用いて実施例1と同一の条件で成形品を得た。得られたプロピレン・エチレン共重合体組成物およびその成形品の諸物性の測定結果を表1中に示す。得られた成形品は、実施例1の本発明の成形品に比較して、引張り伸度、耐衝撃性、光沢、難白化性および透明性が劣っている。

【0046】実施例2および3ならびに比較例2および*

項 目	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
A-B型ブロック共重合体(C)						
極限粘度 $[\eta]$ dl/g	0.8	0.7	0.8	--	0.8	0.7
Bセグメント含有量 wt%	35	33	34	--	34	34
Bセグメント中エチレン wt%	40	38	42	--	35	44
プロピレン(共)重合体(D)						
エチレン・プロピレン共重合体						
D2含有量 wt%	12	12	13	13	13	13
D2中エチレン wt%	45	44	48	46	48	46
組成物(E)						
A-B型ブロック共重合体						
(C)含有量 wt%	1.8	0.05	5	--	0.005	12
MFR g/10min	29	29	28	27	32	31
収量 kg	6.5	6.6	5.5	6.0	6.5	3.4
射出成形品						
曲げ弾性率 MPa	1440	1460	1420	1450	1440	1390
引張り強度 MPa	36	36	35	36	36	34
引張り伸度 %	>800	>800	>800	50	220	>800
HDT °C	116	115	114	116	115	113
衝撃強度(II) J/m	111	108	115	98	100	116
光沢 %	95	93	98	78	82	98
ヘイズ %	60	61	62	95	94	69
衝撃白化 mm	0	1	0	15	10	0

(注) 表中、衝撃強度(II)は、23℃におけるアイゾット衝撃強度(II)、衝撃白化の数値0は、無白化を意味する。

【0048】実施例4および5ならびに比較例4および5

実施例1においてa)のA-B型ブロック共重合体(C)の重合工程における重合領域aにおける反応時間を、それぞれ0.05秒、5秒、0.005秒、11秒に、それらに対応する重合領域bにおける反応時間を、それぞれ5秒、0.05秒、11秒、0.005秒に変更した以外

* 3

実施例1におけるa)のA-B型ブロック共重合体(C)の重合工程の継続時間を、それぞれ10分、2時間、50秒、5時間に変更した以外は実施例1と同一の条件で操作を行い、A-B型ブロック共重合体(C)の含有量の異なるプロピレン・エチレン共重合体組成物(E)を調製し、これらから実施例1と同一の条件で成形品を得た。諸物性の測定結果を表1中に示す。A-B型ブロック共重合体(C)のプロピレン・エチレン共重合体組成物(E)中の含有量が、本発明より小さい場合は得られる成形品の物性が劣り、また大きい場合は単位触媒当たりの全重合体の収量が低下し実用的ではない。

【0047】

【表1】

は実施例1と同一の条件で操作を行い、エチレン・プロピレン共重合体セグメント(B)の含有量の異なるA-B型ブロック共重合体(C)を調製した。次いでこれらのA-B型ブロック共重合体(C)を用いる以外には実施例1と同一の条件でプロピレン・エチレン共重合体組成物(E)を調製し、さらに成形品を製造した。諸物性の測定結果を表2に示す。A-B型ブロック共重合体(C)中の

エチレン・プロピレン共重合体セグメント(B)の含有量が過大であっても過小であっても、成形品の諸物性が低下する。

*【0049】

【表2】

		* 実 施 例		比 較 例	
項 目		4	5	4	5
A-B型ブロック共重合体(C)					
極限粘度[η]	dl/g	0.8	0.7	0.8	0.7
Bセグメント含有量	wt%	75	8	85	4
Bセグメント中エチレン	wt%	40	38	35	44
プロピレン(共)重合体(D)					
エチレン・プロピレン共重合体					
D2含有量	wt%	13	14	14	13
D2中エチレン	wt%	44	45	44	44
組 成 物 (E)					
A-B型ブロック共重合体					
(C)含有量	wt%	2.5	2.6	2.2	2.1
MFR	g/10min	31	30	32	31
収量	kg	5.8	5.7	5.6	5.6
射出成形品					
曲げ弾性率	MPa	1410	1460	1350	1440
引張り強度	MPa	35	36	34	36
引張り伸度	%	>800	440	>800	150
HDT	℃	113	116	111	116
衝撃強度(II)	J/m	115	110	115	106
光沢	%	98	92	96	85
ヘイズ	%	62	65	61	87
衝撃白化	mm	0	0	2	10

【注】表中、衝撃強度(II)は、23℃におけるアイゾット衝撃強度(II)、

衝撃白化の数値0は、無白化を意味する。

【0050】実施例6および7ならびに比較例6および7

容器Bのプロピレン含有量を、それぞれ0.1mol/l、2mol/l、0.01mol/l、2mol/lに、それらに対応する容器Cのエチレン含有量を、それぞれ0.5mol/l、0.05mol/l、0.6mol/l、0.01mol/lとし、A-B型ブロック共重合体(C)の重合工程の重合領域aにおける反応時間を、それぞれ0.3秒、0.05秒、0.5秒、0.01秒に変更した以外は実施例1と同一の条件で操作を行いA-B型ブロック共重合体(C)を合成した。次いで得られたA-B型ブロック共重合体(C)を用いる以外は実施例1と同一の条件でプロピレン・エチレン共重合体組成物(E)を調製し、さらに成形品を製造した。諸物性の測定結果を表3に示す。A-B型ブロック共重合体(C)中のエチレン含有量が、過小でも※

※過大でも得られる成形品の物性が低下した。

【0051】比較例8

容器Bのプロピレン含量を0.001mol/lに、容器Cのエチレン含量を0.002mol/lに変更し、A-B型ブロック共重合体(C)の重合工程の重合領域aおよび重合領域bの反応時間をそれぞれ12秒に変更した以外は実施例1と同一の条件で操作を行いA-B型ブロック共重合体(C)を合成した。次いで得られたA-B型ブロック共重合体(C)を用いる以外は実施例1と同一の条件でプロピレン・エチレン共重合体組成物(E)を調製し、さらに成形品を製造した。諸物性の測定結果を表3中に示す。A-B型ブロック共重合体(C)の極限粘度 $[\eta]$ が過小となったため得られる成形品の物性が低下した。

【0052】

【表3】

項 目	実 施 例		比 較 例		
	6	7	6	7	8
A-B型ブロック共重合体(C)					
極限粘度 $[\eta]$ dl/g	1.5	0.8	1.6	0.7	0.1
ヘキサゲル含有量 wt%	35	34	85	34	34
ヘキサゲル中エチレン wt%	80	15	92	8	42
プロピレン(共)重合体(D)					
エチレン・プロピレン共重合体					
D2含有量 wt%	14	15	15	14	15
D2中エチレン wt%	44	45	45	44	44
組成物(E)					
A-B型ブロック共重合体					
(C)含有量 wt%	2.7	2.6	2.8	2.2	3.1
MFR g/10min	21	20	19	22	21
収量 kg	5.8	5.7	5.6	5.6	5.6
射出成形品					
曲げ弾性率 MPa	1450	1430	1440	1420	1420
引張り強度 MPa	36	35	35	34	34
引張り伸度 %	440	>800	220	180	110
HDT °C	113	112	112	111	111
衝撃強度(II) J/m	118	110	115	106	102
光沢 %	93	98	86	88	82
ヘイズ %	61	59	90	88	92
衝撃白化 mm	0	0	9	8	11

(注) 表中、衝撃強度(II)は、23℃におけるアイゾット衝撃強度(II)、
衝撃白化の数値0は、無白化を意味する。

【0053】実施例8

容器Aにジメチルシリレンビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド26g、トリイソブチルアルミニウム1.8molおよびカチオン化剤としてN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート66mmolからなるメタロセン・オレフィン用重合触媒を含むトルエン溶液10Lを入れ、30℃で2分間攪拌下に放置した。容器Bにはプロピレン、容器Cにはエチレンをそれぞれトルエン10L中に0.8MPaの圧力で溶解させた。

【0054】容器Aからメタロセン触媒含有溶液を容器Bからプロピレン含有溶液を重合領域aに、また容器Cからエチレン含有溶液を重合領域bに導入し、それぞれの反応時間を0.5秒に制御して、30℃でプロピレンの重合およびエチレン・プロピレンの共重合を行いA-B型ブロック共重合体(C)を合成し、窒素置換をした内容積50Lのタービン型攪拌羽根付ステンレス製重合器Dに流出した。以下実施例1と同一の条件でプロピレン・エチレン共重合体組成物(E)を調製し、さらに成形品を製造した。諸物性の測定結果を表4に示す。

【0055】実施例9

実施例1のa)と同一の条件でA-B型ブロック共重合

体(C)を合成し、得られたA-B型ブロック共重合体(C)のヘキサンスラリーを重合器Dに流出した後、デカンテーションでヘキサン層を除いた。トリエチルアルミニウム8.9g、外部ドナーとしてジ-*i*-プロピルジメトキシシラン6.9gを添加し、器内温度を70℃に昇温して、全圧3.3MPa、気相部の水素/プロピレン濃度比を0.24に維持しながら、プロピレンと水素を2時間連続的に供給してプロピレンの重合を行った後、プロピレンの供給を停止し器内温度を30℃まで冷却し水素と未反応のプロピレンを放出して、プロピレンの重合体(D1)を調製した。

【0056】引き続き、重合器Dの器内温度を60℃に昇温し、エチレンの供給比率が35重量%となるようにエチレンとプロピレンを2時間連続的に供給してエチレン・プロピレンの共重合を行った。エチレンの全供給量は0.5kgであった。重合中は気相水素濃度が1モル%となるように水素を供給した。2時間重合後エチレンおよびプロピレンの供給を停止し、器内温度を30℃まで冷却した後未反応のエチレンおよびプロピレンを放出し、プロピレン・エチレン共重合体組成物(E)のパウダーを得た。得られたパウダーを用いて、実施例1と同様に成形品を調製し、諸物性を測定した。測定結果を表4

中に示す。

【0057】実施例10および11ならびに比較例9および10

実施例9において、エチレンとプロピレンの共重合におけるエチレンの供給比率を、それぞれ10重量%、90重量%、5重量%、99重量%に変更した以外は実施例9と同一の条件で操作を行い、得られた共重合体組成物*

* (E)およびそれらの成形品の諸物性を測定した。測定結果を表4中に示す。共重合体組成物(E)中のエチレン含有量が過小な場合には成形品の剛性が、また過大な場合には耐衝撃性が低下する。

【0058】

【表4】

項 目		実 施 例				比 較 例	
		8	9	10	11	9	10
A-B型ブロック共重合体(C)							
極限粘度[η]	dl/g	0.7	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8
ベタナイト含有量	wt%	35	34	35	35	35	35
ベタナイト中エチレン	wt%	80	42	40	40	40	40
プロピレン(共)重合体(D)							
エチレン・プロピレン共重合体							
D2含有量	wt%	15	14	13	14	13	14
D2中エチレン	wt%	45	46	15	75	8	92
組 成 物 (E)							
A-B型ブロック共重合体							
(C)含有量	wt%	2.7	3.1	1.8	1.8	1.8	1.8
MFR	g/10min	20	21	28	32	28	30
収量	kg	6.1	5.9	5.8	6.1	5.5	6.2
射出成形品							
曲げ弾性率	MPa	1450	1430	1390	1460	1360	1420
引張り強度	MPa	36	35	34	36	32	35
引張り伸度	%	440	>800	>800	>800	>800	440
HDT	℃	113	112	114	116	110	115
衝撃強度(Ⅱ)	J/m	118	110	108	112	96	95
光沢	%	93	98	98	93	95	88
ヘイズ	%	63	60	55	63	57	75
衝撃白化	mm	0	0	0	0	0	0

【注】表中、衝撃強度(II)は、23℃におけるアイゾット衝撃強度(II)、

衝撃白化の数値0は、無白化を意味する。

【0059】実施例12および13ならびに比較例11および12

実施例9において、プロピレンの重合時間を、それぞれ3時間、1時間、4時間、30分に、それに対応するエチレンとプロピレンの共重合時間を、それぞれ1時間、3時間、20分、4時間に変更した以外は実施例9と同一の条件で操作を行い、得られた共重合体組成物(E)お※

※およびそれらの成形品の諸物性を測定した。測定結果を表5中に示す。共重合体組成物(D2)のプロピレン(共)重合体(D)に対する重合比率が、過小な場合、成形品の耐衝撃性が、過大な場合、剛性が著しく低下する。

【0060】

【表5】

項 目	実 施 例		比 較 例	
	12	13	11	12
A-B型ブロック共重合体(C)				
極限粘度[η] dl/g	0.8	0.8	0.8	0.8
Bセグメント含有量 wt%	35	35	35	35
Bセグメント中エチレン wt%	40	40	40	40
プロピレン(共)重合体(D)				
エチレン・プロピレン共重合体				
D2含有量 wt%	6	35	3	43
D2中エチレン wt%	42	44	42	45
組 成 物 (E)				
A-B型ブロック共重合体				
(C)含有量 wt%	1.8	1.8	1.8	1.8
MFR g/10min	42	12	45	8
収量 kg	5.9	6.2	5.3	6.6
射出成形品				
曲げ弾性率 MPa	1580	1260	1620	1180
引張り強度 MPa	38	30	39	28
引張り伸度 %	>800	>800	440	240
HDT $^{\circ}\text{C}$	118	110	119	108
衝撃強度(II) J/m	80	220	55	250
光沢 %	98	90	95	88
ヘイズ %	58	66	61	72
衝撃白化 mm	0	1	0	3

〔注〕表中、衝撃強度(II)は、23 $^{\circ}\text{C}$ におけるアイゾット衝撃強度(II)、
衝撃白化の数値0は無白化を意味する。

【0061】

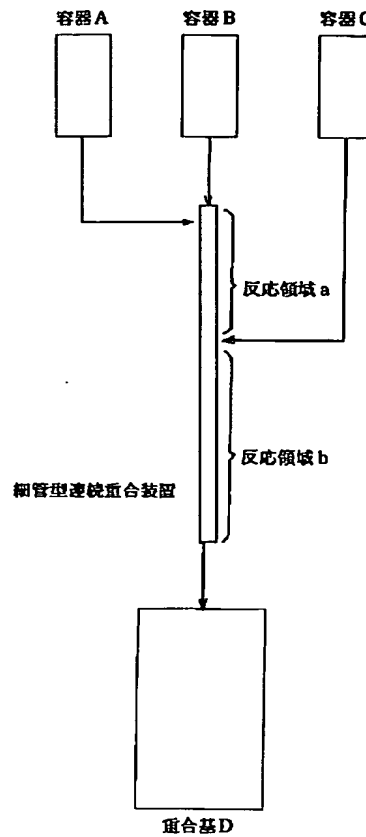
【発明の効果】本発明のプロピレン・エチレン共重合体組成物(E)は、ポリプロピレンセグメント(A)とエチレン・プロピレンランダム共重合体セグメント(B)とが化学的に結合したA-B型ブロック共重合体(C)を構成成分とすることから、それから得られる成形品の諸物性、特に耐衝撃白化が、従来からプロピレン・エチレン共重

* 合体と称されてきた組成物に比較して極めて優れており、ポリプロピレン組成物の用途分野を大きく拡大するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で使用した重合装置のフローシート。

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

// (C 0 8 L 23/10

53:00

23:16)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 岡 隆弘

千葉県市原市五井海岸 5 - 1

(72) 発明者 小森 信敏

千葉県市原市五井海岸 5 - 1

(72) 発明者 松川 哲也

神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1